



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

PCT/EP 00/03576
EP 00/0376

REC'D 09 NOV 2000

WIPO PCT

EJK

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bern, 14. Aug. 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter
Rolf Hofstetter

960429 1045113

Public

Patentgesuch Nr. 1999 1823/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

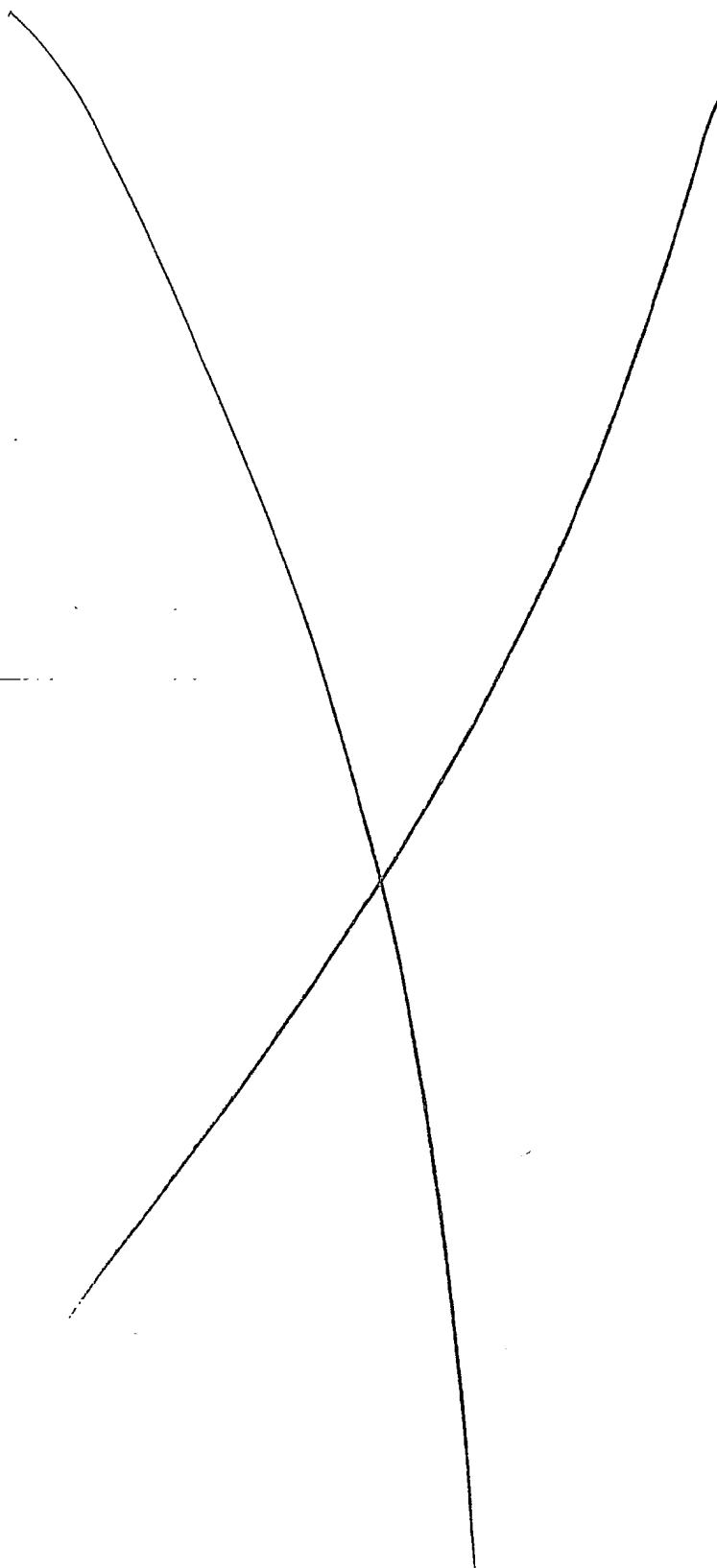
Verfahren zum Pigmentieren von Holz.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 06.10.1999

Voraussichtliche Klassen: B27N



1823/99

Verfahren zum Pigmentieren von Holz

Hintergrund der Erfindung sind zusammengesetzte Holzmaterialien, welche erst nach der Einfärbung verarbeitet werden sollen. Dabei werden durchgefärbte dünne Holzplatten zusammen geklebt, geformt und dann unter verschiedensten Winkeln geschnitten, so dass kunstvolle Effekte entstehen. Diese Materialien können insbesondere zur Herstellung von Designartikeln oder für dekorative Zwecke verwendet werden. Die Anforderungen bezüglich Lichtstabilität und Durchfärbung sind daher wesentlich höher, als bei üblichen Holzfurnieren. Insbesondere essentiell ist eine sehr homogene Durchfärbung der einzelnen Holzplatten, auch bei grösseren Dicken, da deren Kern durch den Kunstschnitt sichtbar wird.

JP-A-54/113403 offenbart ein Verfahren zur homogenen Färbung von Holzfurnieren, worin das Holz zuerst in der Hitze mit einer Lauge, darunter Natriumacetat und Natriumbicarbonat, bei pH 10 behandelt wird, und erst dann mit einem geeigneten Farbstoff, zum Beispiel mit C.I. Acid Blue 171, eingefärbt wird.

JP-A-61/41503 offenbart ein Verfahren zur homogenen Färbung von Holzfurnieren mit einem anionischen Direktfarbstoff, wobei das Optimum erreicht wird, wenn ein mässig lösliches Salz, darunter Natriumbicarbonat, in gesättigter Konzentration verwendet wird.

Diese Farbstoffe weisen jedoch für obengenannte Anwendungen nicht im erwünschten Mass befriedigende Echtheiten auf, insbesondere in Aussenanwendungen oder wenn sie dem Sonnenlicht exponiert sind, beispielsweise als Vanoplatten in einem verglasten Flur.

WO-98/58027 offenbart die Färbung von porösen Materialien, darunter Holz, ausgehend von löslichen Pigmentvorläufern. Die Pigmentierung ist jedoch an der Oberfläche stärker, als im Innern des Materials. Es hat sich zudem herausgestellt, dass die Anwesenheit einer Säure als Katalysator zur Regenerierung der meisten Pigmente notwendig ist, wenn das Holz nicht durch Überhitzung auf 160°C oder mehr geschädigt werden soll.

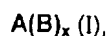
Es wurde nun überraschend gefunden, dass man eine wesentlich besser durchdringende Pigmentierung von Holzmaterialien bekommt, wenn man Holz nacheinander mit löslichen Pigmentvorläufern aus WO-98/58027 in Gegenwart einer kleinen Menge eines schwach basischen Salzes und mit einer organischen Säure behandelt, und erst dann das Pigment thermisch regeneriert.

1833-99

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Pigmentieren von Holz, dadurch gekennzeichnet, dass man Holz nacheinander:

a) mit einer Lösung, enthaltend

- von 0,01 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, einer Verbindung der Formel



worin x eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

A für den Rest eines Chromophors der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Indanthron-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin, Azo-, Phthalocyanin- oder Diketopyrrolopyrrol-reihe steht, der über ein oder mehrere Heteroatome mit x Gruppen B verbunden ist, wobei diese Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S ausgewählt sind und Teil des Restes A bilden,

B für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—O—L}$ steht, wobei mindestens

eine Gruppe B nicht Wasserstoff ist und, wenn x eine Zahl 2 bis 8 bedeutet, die Gruppen B gleich oder unterschiedlich sein können, und

L eine beliebige, zur Solubilisierung geeignete Gruppe bedeutet;

sowie

- von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, eines Salzes der Formel



worin Kat^+ für Lithium, Natrium, Kalium oder Ammonium, An^- für Formiat, Acetat, Propionat, Hydrogencarbonat, und An^{2-} für Oxalat oder Carbonat stehen,

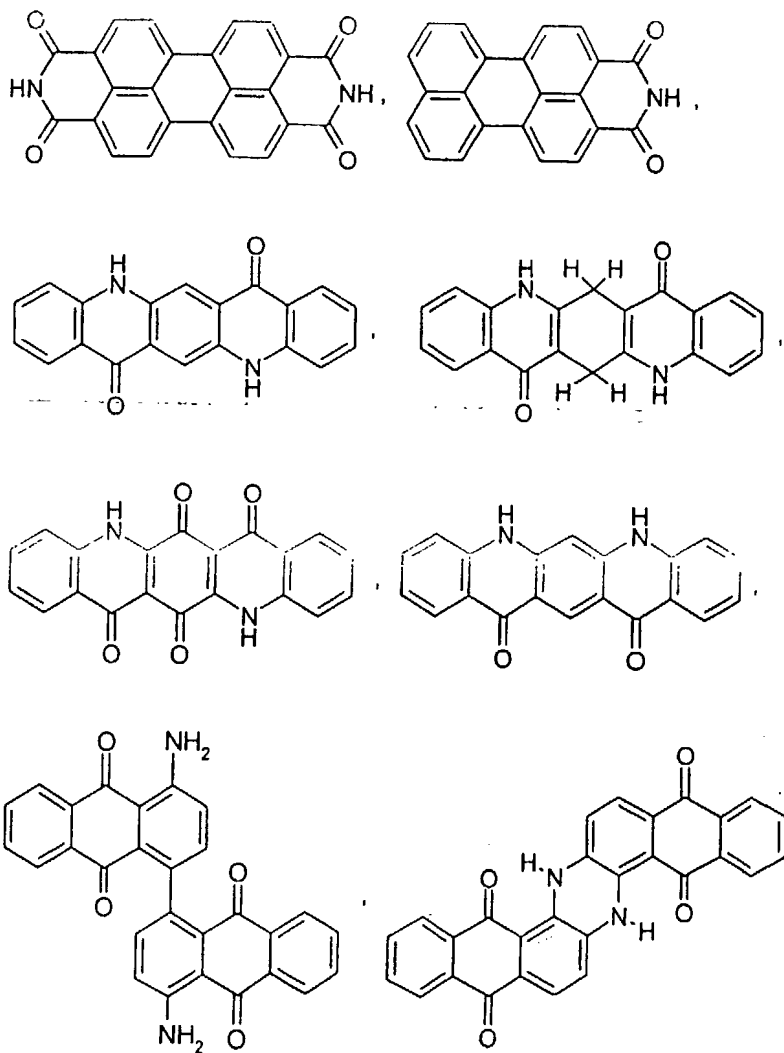
in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem einphasigen Gemisch davon behandelt,

b) mit einer Lösung, enthaltend von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, einer organischen $\text{C}_1\text{--C}_6$ Carbonsäure in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem einphasigen Gemisch davon behandelt, und

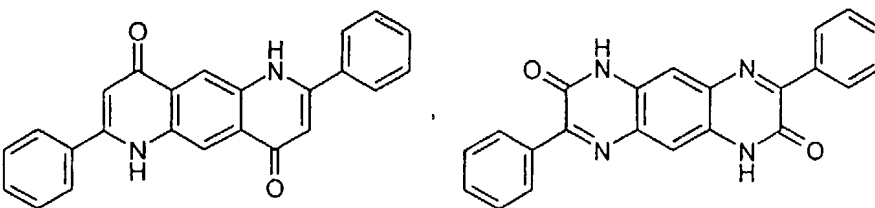
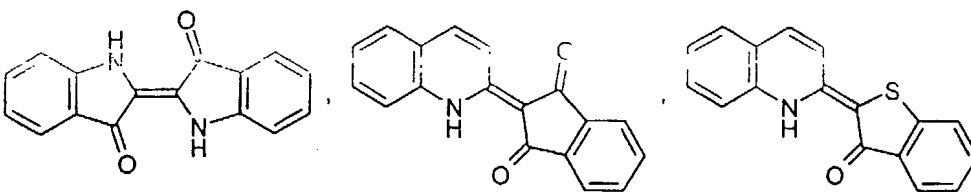
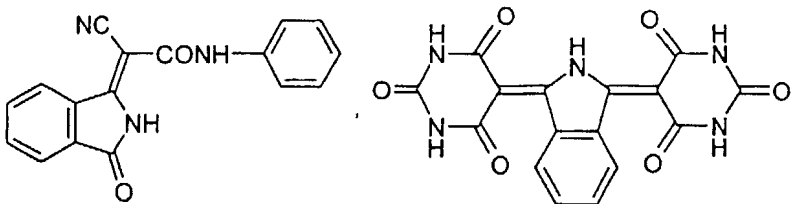
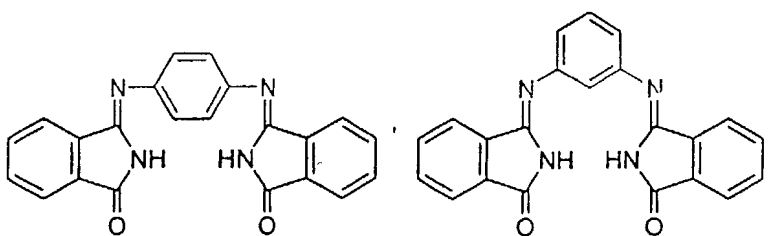
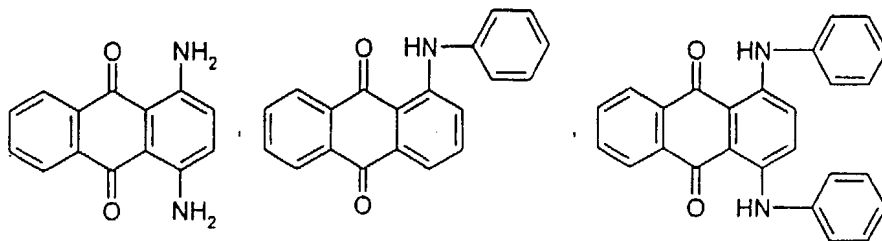
c) die Verbindung der Formel (I) thermisch in ein Pigment der Formel $\text{A(H)}_x \text{ (IV)}$ umwandelt.

Beim Holz handelt es sich um ein beliebiges Hart- oder Weichholz, wie zum Beispiel Abachi, Esche, Birke, Pappel, Tanne, Fichte, Föhre, Birke, Tulpenbaum, Ahorn, Vogelaugenahorn, Riegelahorn, Eiche, Buche, Mahagony, Myrte, Anegre, Tay (Koto), Mappa, Ruster, Zebrano, Carbalho, Vavona oder Daniela.

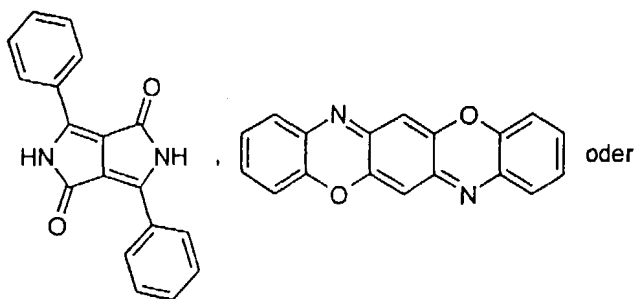
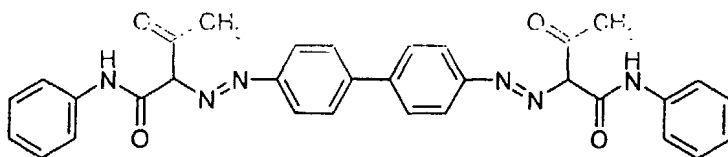
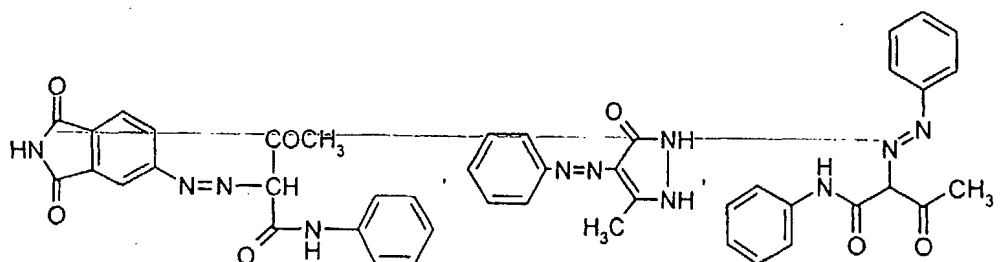
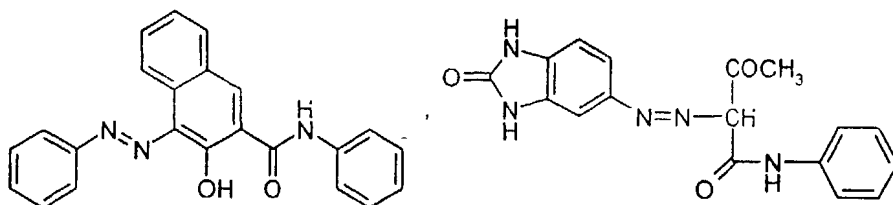
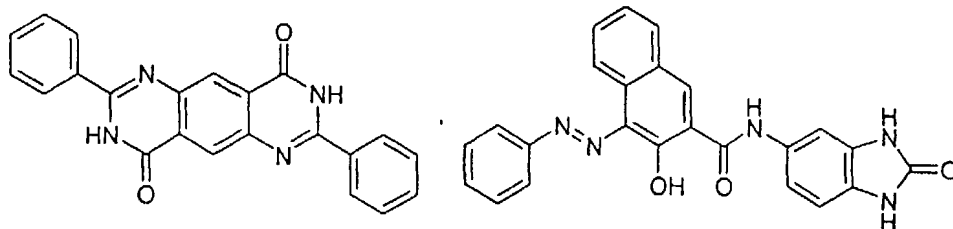
A bedeutet den Rest bekannter Chromophore mit der Grundstruktur A(H)_x (VI), wobei vorzugsweise A an jedem mit x Gruppen B verbundenen Heteroatom mindestens eine unmittelbar benachbarte oder konjugierte Carbonylgruppe aufweist, wie beispielsweise



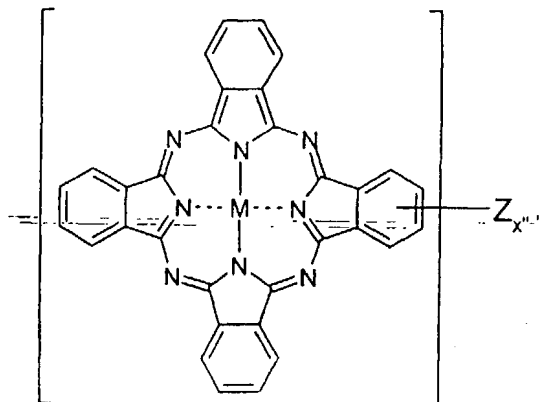
1823/93



1.2.193



102793



worin Z zum Beispiel für $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}\text{—}\text{NH}_2$, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—}\text{NH}_2$ oder $\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ steht;

sowie jeweils alle bekannten Derivate davon.

Insbesondere nennenswert sind diejenigen löslichen Chromophore, worin es sich beim Pigment der Formel A(H)_x (IV) um Colour Index Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 93, Pigment Yellow 94, Pigment Yellow 95, Pigment Yellow 109, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 182, Pigment Yellow 184, Pigment Orange 31, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 166, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 202, Pigment Red 214, Pigment Red 220, Pigment Red 221, Pigment Red 222, Pigment Red 242, Pigment Red 248, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 262, Pigment Red 264, Pigment Brown 23, Pigment Brown 41, Pigment Brown 42, Pigment Blue 25, Pigment Blue 26, Pigment Blue 60, Pigment Blue 64, Pigment Violet 19, Pigment Violet 29, Pigment Violet 32, Pigment Violet 37, 3,6-Di(4'-cyano-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion, 3,6-Di(3,4-dichloro-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion oder 3-Phenyl-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion handelt.

Weitere Beispiele sind von Willy Herbst und Klaus Hunger in "Industrial Organic Pigments" beschrieben (ISBN 3-527-28161-4, VCH / Weinheim 1993).

142099

In der Regel weisen diese löslichen Pigmentvorläufer keine deprotonierbare Carbon- oder Sulfonsäuregruppen auf.

Bevorzugt steht L für eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_3 \end{array} R_2$, $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_8 \end{array} \begin{array}{c} R_5 \\ | \\ C \\ | \\ R_6 \end{array} =C-R_7$,

$\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_8 \end{array} C \equiv C-R_9$, $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_8 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} R_{10} \\ R_{11} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} (L_2)_m \\ | \\ -Q-X-L_1 \end{array}$, worin R_1 , R_2 und R_3

unabhängig voneinander C_1 - C_6 Alkyl bedeuten,

R_4 und R_8 unabhängig voneinander C_1 - C_6 Alkyl, durch O, S oder $N(R_{12})_2$ unterbrochenes C_1 - C_6 Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten,

R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 Alkyl bedeuten,

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_6 Alkyl oder eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R_{13} \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \text{C}_6\text{H}_4-R_{14} \end{array}$
oder $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O-R_{15} \end{array}$ bedeutet,

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 Alkyl, C_1 - C_6 Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, $N(R_{12})_2$ unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl oder C_1 - C_6 Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten,

R_{12} und R_{13} C_1 - C_6 Alkyl, R_{14} Wasserstoff oder C_1 - C_6 Alkyl und R_{15} Wasserstoff, C_1 - C_6 Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_6 Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten,

Q unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Alkythio oder C_2 - C_{12} Dialkylamino substituiertes p,q- C_2 - C_6 Alkylen bedeutet, wobei p und q unterschiedliche Positionsahlen sind,

X ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S bedeutet, wobei m wenn X gleich O oder S ist für die Zahl 0 und wenn X gleich N ist für die Zahl 1 steht, und

L_1 und L_2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit

C_1-C_{12} Alkoxy, C_1-C_{12} Alkylthio, C_2-C_{24} Dialkylamino, C_6-C_{12} Aryloxy, C_6-C_{12} Arylthio, C_7-C_{24} Alkylaryl amino oder $C_{12}-C_{24}$ Diaryl amino substituiertes C_1-C_6 Alkyl oder $[-(p',q'-C_2-C_6\text{Alkylen})-Z-]_n-C_1-C_6\text{Alkyl}$ sind, wobei n eine Zahl von 1 bis 1000 ist, p' und q' unterschiedliche Positionszahlen sind, jedes Z unabhängig von den anderen ein Heteroatom O, S oder mit C_1-C_{12} Alkyl substituiertes N bedeutet, und C_2-C_6 Alkylen in den sich wiederholenden Einheiten $[-C_2-C_6\text{Alkylen}-Z-]$ gleich oder verschieden sein kann,

und L_1 und L_2 gesättigt oder 1- bis 10-mal ungesättigt sein können, ununterbrochen oder an beliebigen Stellen durch 1 bis 10 Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-(C=O)-$ und $-C_6H_4-$, unterbrochen sein können, und keine oder 1 bis 10 weitere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano oder Nitro, tragen können.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I), worin L für C_1-C_6 Alkyl,

$(\begin{smallmatrix} L_2 \\ 1 \end{smallmatrix})_m$
 C_2-C_6 Alkenyl oder $-Q-X-L_1$ steht, worin Q C_2-C_4 Alkylen, und

L_1 und L_2 $[-C_2-C_{12}\text{Alkylen}-Z-]_n-C_1-C_{12}\text{Alkyl}$ oder einfach oder mehrfach mit C_1-C_{12} Alkoxy, C_1-C_{12} Alkylthio oder C_2-C_{24} Dialkylamino substituiertes $C_1-C_{12}\text{Alkyl}$ bedeuten, und m und n die zuvor gegebene Definition haben.

Von ganz besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I), worin L für C_4-C_5 Alkyl,

$(\begin{smallmatrix} L_2 \\ 1 \end{smallmatrix})_m$
 C_3-C_6 Alkenyl oder $-Q-X-L_1$ steht, worin Q C_2-C_4 Alkylen bedeutet, X für O und m für Null stehen, und L_1 $[-C_2-C_{12}\text{Alkylen}-O-]_n-C_1-C_{12}\text{Alkyl}$ oder einfach oder mehrfach mit C_1-C_{12} Alkoxy substituiertes $C_1-C_{12}\text{Alkyl}$ ist, insbesondere jene, worin $-Q-X-$ für eine Gruppe der Formel $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ steht.

Alkyl oder Alkylen kann geradkettig, verzweigt, monozyclisch oder polyzyclisch sein.

C_1-C_{12} Alkyl ist daher zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Cyclobutyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, n-Hexyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Trimethylcyclohexyl, Decyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 1-Adamantyl, 2-Adamantyl oder Dodecyl.

Falls C_2-C_{12} Alkyl ein- oder mehrfach ungesättigt ist, handelt es sich um C_2-C_{12} Alkenyl,

C_2-C_{12} Alkynyl, C_2-C_{12} Alkapolyenyl oder C_2-C_{12} Alkapolyinyl, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können, wie zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 1-*p*-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl oder Dodecenyl.

C_2-C_4 Alkylen ist zum Beispiel 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 2,3-Butylen, 1,4-Butylen oder 2-Methyl-1,2-propylen. C_5-C_{12} Alkylen ist zum Beispiel ein Isomer von Pentylen, Hexylen, Octylen, Decylen oder Dodecylen.

C_1-C_{12} Alkoxy ist $O-C_1-C_{12}$ Alkyl, bevorzugt $O-C_1-C_4$ Alkyl.

C_6-C_{12} Aryloxy ist $O-C_6-C_{12}$ Aryl, beispielsweise Phenoxy oder Naphthoxy, bevorzugt Phenoxy.

C_1-C_{12} Alkylthio ist $S-C_1-C_{12}$ Alkyl, bevorzugt $S-C_1-C_4$ Alkyl.

C_6-C_{12} Arylthio ist $S-C_6-C_{12}$ Aryl, beispielsweise Phenylthio oder Naphthylthio, bevorzugt Phenylthio.

C_2-C_{24} Dialkylamino ist $N(Alkyl_1)(Alkyl_2)$, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in den beiden Gruppen $Alkyl_1$ und $Alkyl_2$ von 2 bis 24 beträgt, bevorzugt $N(C_1-C_4Alkyl)-C_1-C_4Alkyl$.

C_7-C_{24} Alkylaryl-amino ist $N(Alkyl_1)(Aryl_2)$, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in den beiden Gruppen $Alkyl_1$ und $Aryl_2$ von 7 bis 24 beträgt, beispielsweise Methylphenylamino Ethylnaphthylamino oder Butylphenanthrylamino, bevorzugt Methylphenylamino oder Ethylphenylamino.

$C_{12}-C_{24}$ Diaryl-amino ist $N(Aryl_1)(Aryl_2)$, wobei die Summe der Kohlenstoffatome in den beiden Gruppen $Aryl_1$ und $Aryl_2$ von 12 bis 24 beträgt, beispielsweise Diphenylamino oder Phenyl-naphthylamino, bevorzugt Diphenylamino.

Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor, besonders bevorzugt

1803-99

Chlor.

n ist bevorzugt eine Zahl von 1 bis 100, besonders bevorzugt eine Zahl von 2 bis 12.

Beispiele geeigneter Verbindungen der Formel (I) sind in EP-A-0 648 770, EP-A-0 648 817, EP-A-0 742 255, EP-A-0 761 772, WO-98/32802, WO-98/45757, WO-98/58027, WO-99/01511, CH-1922/98, CH-2585/98, CH-702/99 und CH-1.../99 offenbart.

Die Pigmentvorläufer können einzeln, oder auch in Gemischen mit anderen Pigmentvorläufern oder mit Farbmitteln, zum Beispiel für die entsprechende Anwendung üblichen Farbstoffen, eingesetzt werden. Werden die Pigmentvorläufer in Gemischen eingesetzt, so handelt es sich bevorzugt bei den Komponenten des Gemisches um Komponenten, deren Farbe in der pigmentären Form rot, gelb, blau, grün, braun oder schwarz ist. Daraus lassen sich besonders natürlich aussehende Brauntöne erzeugen. Gegebenenfalls zugesetzte Farbstoffe sind ebenfalls bevorzugt rot, gelb, blau, grün, braun oder schwarz.

Die Methoden und Bedingungen zum Behandeln von Holz und Holzprodukten sind in der Fachliteratur bekannt, auf welche hier ausdrücklich verwiesen wird. Zum Beispiel sind die Methoden und Bedingungen zur Behandlung mit Lösungen in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A28, 305-393 (5. Ausgabe 1996) und Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 24, 579-611 (3. Ausgabe 1978) ausführlich beschrieben. Die Applikationstemperatur kann erhöht sein ist jedoch zweckmässig so niedrig zu halten, dass der gelöste oder geschmolzene Pigmentvorläufer während der für die Applikation benötigten Minimalzeit sich nicht oder nur zu einem vernachlässigbaren Teil zersetzt. Gegebenenfalls können der Lösung oder Schmelze des Pigmentvorläufers noch weitere Substanzen beigelegt werden, die zur Behandlung des Materials bekannt sind, wie zum Beispiel Fungizide, Antibiotika, Flammhemmer oder feuchtigkeitsabstossende Substanzen.

Als Lösungsmittel kommen Wasser oder bevorzugt beliebige protische oder aprotische Lösungsmittel in Frage, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amide, Nitrile, Nitroverbindungen, N-Heterozyklen, Ether, Ketone und Ester, welche gegebenenfalls auch einfach oder mehrfach ungesättigt oder chloriert sein können, zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Diethylether, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, 2-Methoxyethanol, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetonitril, Benzonitril, Nitrobenzol, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid,

Dimethylsulfoxyd, N-Methylpyrrolidon, Pyridin, Picolin, Chinolin, Trichlorethan, Benzol, Toluol, Xylol, Anisol oder Chlorbenzol. Weitere Beispiele von Lösungsmitteln sind in vielen Tabellen- und Referenzwerken beschrieben. Anstatt eines einzigen Lösungsmittels können auch Gemische mehrerer Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Bevorzugt sind solche Lösungsmittel, welche das einzufärbende Substrat nicht oder nur sehr langsam ätzen, und welche einen Siedepunkt zwischen 40°C und 170°C haben, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, Ketone und Ester. Besonders bevorzugt sind Toluol, Methanol, Ethanol, Isopropanol, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan, 1-Methoxy-2-propanol, Aceton, Methylethylketon, Essigsäureethylester, Tetrahydrofuran und Dioxan, sowie deren Gemische.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist die Verwendung eines Gemisches von 5 bis 25 Gew.-% Wasser und von 95 bis 75 Gew.-% eines Alkohols oder Ketons, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton oder Ethylmethylketon.

Bei der organischen C₁-C₆Carbonsäure handelt es sich beispielsweise um Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Pivalinsäure, Oxalylsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Zitronensäure. Infolge ihrer hohen Polarität und Hydrophilie sind Carbonsäuren bevorzugt, worin das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff möglichst hoch ist, insbesondere mindestens 1 beträgt.

Salze der Formel (II) oder (III) können auch als Gemische mehrerer Komponenten, zum Beispiel von 2 bis 9 Salze der Formel (II) und/oder (III), verwendet werden. Die Gesamtkonzentration der Salze der Formel (II) und (III) ist bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Ganz besonders bevorzugt beträgt die Gesamtkonzentration der Salze der Formel (II) oder (III) von 1 bis 150 Gew.-% der Gesamtkonzentration der Verbindungen der Formel (I), beispielsweise von 20 bis 50 Gew.-% (II) und (III) in dunklen Farbtönen, von 50 bis 95 Gew.-% (II) und (III) in mittleren Farbtönen und von 95 bis 125 Gew.-% (II) und (III) in hellen Farbtönen, jeweils bezogen auf (I).

Die Konzentration der organischen C₁-C₆Carbonsäure ist bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

1823/99

Die Konzentration des Pigmentvorläufers in Wasser oder einem Lösungsmittel beträgt üblicherweise von 0,01 Gew.-% bis zirka 99% der Sättigungskonzentration, wobei in einigen Fällen auch übersättigte Lösungen ohne vorzeitige Ausfällung des Solvats gehandhabt werden können. Bei vielen Pigmentvorläufern liegt die optimale Konzentration um ~0,05 bis 10 Gew.-%, oft um 0,1 bis 5 Gew.-% Pigmentvorläufer, bezogen auf Wasser oder dem Lösungsmittel.

Die Überführung des Pigmentvorläufers in dessen pigmentäre Form geschieht durch Fragmentierung unter bekannten Bedingungen, zum Beispiel thermisch, gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Katalysators, zum Beispiel eines kationischen Photoinitiators, welcher vor, gleichzeitig oder nach dem Pigmentvorläufer in die Poren des porösen Materials eingeführt werden kann. Gegebenenfalls werden bevorzugt die in EP-99810107.5 beschriebenen Katalysatoren verwendet.

Die Fragmentierung kann einzeln, oder gleichzeitig mit einer gegebenenfalls darauffolgende bekannte weitere Behandlung durchgeführt werden, zum Beispiel beim Härten einer zusätzlichen transparenten Lackierungsschicht.

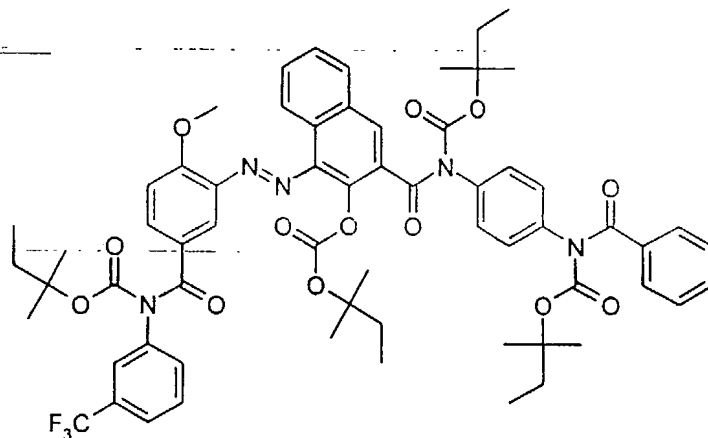
Die Erwärmung kann durch beliebige Mittel erfolgen, beispielsweise durch Behandlung in einem thermischen Ofen oder durch eine elektromagnetische Strahlung, zum Beispiel einer IR- oder NIR-Strahlung, oder Mikrowellen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators. Die zur Fragmentierung nötigen Bedingungen sind für jede Klasse von Pigmentvorläufern an sich bekannt.

Zweckmässig beträgt die Temperatur zur Umwandlung der löslichen Pigmentvorläufern in die entsprechenden Pigmente von 40 bis 160°C. Bevorzugt beträgt sie von 60 bis 140°C, besonders bevorzugt von 80 bis 120°C. Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne deren Umfang einzuschränken (wo nicht anders angegeben, handelt es sich bei "%" immer um Gewichts-%):

Beispiel 1: In einem 1,5 l Reaktionsgefäss, das mit einem Rührer, Thermometer und einem Stickstoffzugang versehen ist, werden 50,0 g Pigment Red 222 in 500 ml o-Xylol suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 4,4 g Dimethylaminopyridin und 88,7 g di-t-Amylpyrocarbonat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 23°C 16 Stunden gerührt. Anschliessend wird die Lösung unter vermindertem Druck bei 40°C zu einem Drittel des

1825/99

Volumens eingeeengt, dann mit 60 ml Ethanol versetzt. Unter schnellem Rühren werden 600 ml n-Hexan zugetropft. Das ausgefällte Produkt wird filtriert, mit Hexan gewaschen und bei 40°C / 20 mbar getrocknet. Man bekommt 80,7 g (98% d.Th.) eines ausgezeichnet reinen, hellroten Pulvers der Struktur:



Die ¹H-NMR-, TGA- und C, N, H, F-Analysendaten stimmen mit der Struktur überein. Die Reinheit (Bestimmt durch HPLC): 99%.

Beispiel 2: Ein 50×50×0,6 mm grosses Stück Abachiholz wird 16 Stunden bei 100°C in eine Lösung von 3,0 g der Verbindung gemäss Beispiel 1 und 0,2 g NaHCO₃ in 92 g Dowanol® 33-B (1-Methoxy-2-propanol) und 5 g Wasser getaucht. Das Holz wird nach der Färbung herausgenommen, 45 Minuten an der Luft vorgetrocknet und dann 15 Minuten bei 80°C / 150 mbar getrocknet. Dann taucht man es während 2 Stunden in eine Lösung von 5 g Zitronensäure in 95 ml Wasser und trocknet es anschliessend 30 Minuten bei 140°C. Die optische Kontrolle an einem Schrägschnitt zeigt eine homogene Durchfärbung.

Beispiel 3: Man verfährt wie in Beispiel 2, verwendet jedoch 0,1 g Natriumacetat, 87 g Dowanol® 33-B und 10 g Wasser. Die Resultate gleichen denjenigen von Beispiel 2.

Beispiel 4: Ein 110×32×0,8 mm grosses Stück gebleichtes Abachiholz wird 6 Stunden bei 110°C in eine Lösung von 0,08 g der Verbindung gemäss Beispiel 1 und 0,1 g NaHCO₃ in 85 g Dowanol® 33-B und 15 g Wasser getaucht. Das geschlossene Gefäss wird rotiert. Das Holz wird nach der Färbung herausgenommen und gemäss Beispiel 2 weiterbehandelt. Die optische Kontrolle an einem Schrägschnitt zeigt eine homogene Durchfärbung.

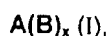
18.03.99

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Pigmentieren von Holz, dadurch gekennzeichnet, dass man Holz nacheinander:

a) mit einer Lösung, enthaltend

- von 0,01 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, einer Verbindung der Formel



worin x eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

A für den Rest eines Chromophors der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Indanthron-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin, Azo-, Phthalocyanin- oder Diketopyrrolopyrrol-reihe steht, der über ein oder mehrere Heteroatome mit x Gruppen B verbunden ist, wobei diese Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S ausgewählt sind und Teil des Restes A bilden,

B für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O---L} \end{array}$ steht, wobei mindestens

eine Gruppe B nicht Wasserstoff ist und, wenn x eine Zahl 2 bis 8 bedeutet, die Gruppen B gleich oder unterschiedlich sein können, und

L eine beliebige, zur Solubilisierung geeignete Gruppe bedeutet;

sowie

- von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, eines Salzes der Formel



worin Kat^+ für Lithium, Natrium, Kalium oder Ammonium, An^- für Formiat, Acetat, Propionat, Hydrogencarbonat, und An^{2-} für Oxalat oder Carbonat stehen,

in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem einphasigen Gemisch davon behandelt,

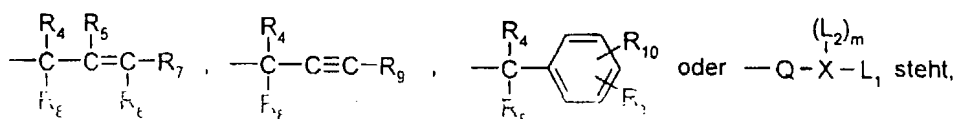
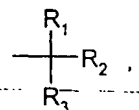
b) mit einer Lösung, enthaltend von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, einer organischen C_1 - C_6 Carbonsäure in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem einphasigen Gemisch davon behandelt, und

c) die Verbindung der Formel (I) thermisch in ein Pigment der Formel $A(H)_x$ (IV) umwandelt.

183/99

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin es sich es sich beim Pigment der Formel A(H)_x (IV) um Colour Index Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 93, Pigment Yellow 94, Pigment Yellow 95, Pigment Yellow 109, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 185, Pigment Yellow 194, Pigment Orange 31, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 166, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 202, Pigment Red 214, Pigment Red 220, Pigment Red 221, Pigment Red 222, Pigment Red 242, Pigment Red 248, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 262, Pigment Red 264, Pigment Brown 23, Pigment Brown 41, Pigment Brown 42, Pigment Blue 25, Pigment Blue 26, Pigment Blue 60, Pigment Blue 64, Pigment Violet 19, Pigment Violet 29, Pigment Violet 32, Pigment Violet 37, 3,6-Di(4'-cyano-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion, 3,6-Di(3,4-dichloro-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion oder 3-Phenyl-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion handelt.

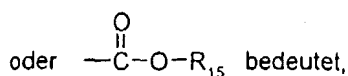
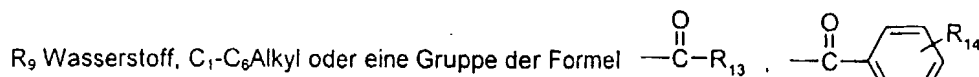
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin L für eine Gruppe der Formel



worin R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₆Alkyl bedeuten,

R₄ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₆Alkyl, durch O, S oder N(R₁₂)₂ unterbrochenes C₁-C₆Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxy, Halogen, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten,

R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆Alkyl bedeuten,



R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Alkoxy, Halogen, Cyano,

Nitro, $N(R_{12})_2$ unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 Alkyl oder C_1 - C_6 Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten,

R_{12} und R_{13} C_1 - C_6 Alkyl, R_{14} Wasserstoff oder C_1 - C_6 Alkyl und R_{15} Wasserstoff, C_1 - C_6 Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_6 Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten,

Q unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit C_1 - C_6 Alkoxy, C_1 - C_6 Alkylthio oder C_2 - C_{12} Dialkylamino substituiertes p,q- C_2 - C_6 Alkylen bedeutet, wobei p und q unterschiedliche Positionszahlen sind,

X ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S bedeutet, wobei m wenn X gleich O oder S ist für die Zahl 0 und wenn X gleich N ist für die Zahl 1 steht, und

L_1 und L_2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit C_1 - C_{12} Alkoxy, C_1 - C_{12} Alkylthio, C_2 - C_{24} Dialkylamino, C_6 - C_{12} Aryloxy, C_6 - C_{12} Arylthio, C_7 - C_{24} Alkylaryl amino oder C_{12} - C_{24} Diaryl amino substituiertes C_1 - C_6 Alkyl oder $[(p',q'-C_2-C_6\text{Alkylen})-Z]_n-C_1-C_6\text{Alkyl}$ sind, wobei n eine Zahl von 1 bis 1000 ist, p' und q' unterschiedliche Positionszahlen sind, jedes Z unabhängig von den anderen ein Heteroatom O, S oder mit C_1 - C_{12} Alkyl substituiertes N bedeutet, und C_2 - C_6 Alkylen in den sich wiederholenden Einheiten $[-C_2-C_6\text{Alkylen}-Z-]$ gleich oder verschieden sein kann,

und L_1 und L_2 gesättigt oder 1- bis 10-mal ungesättigt sein können, ununterbrochen oder an beliebigen Stellen durch 1 bis 10 Grupper, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-(C=O)-$ und $-C_6H_4-$, unterbrochen sein können, und keine oder 1 bis 10 weitere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Cyano oder Nitro, tragen können.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin es sich bei der Carbonsäure um Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Pivalinsäure, Oxalylsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Zitronensäure handelt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Gesamtkonzentration der Salze der Formel (II) oder (III) von 1 bis 150 Gew.-% der Gesamtkonzentration der Verbindungen der Formel (I) beträgt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin das einphasige Gemisch aus 5 bis 25 Gew.-%

Wasser und von 95 bis 75 Gew.-% eines Alkohols oder Ketons besteht, und die Gesamtkonzentration der Salze der Formel (II) und (III) von 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,10 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Lösung.

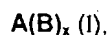
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin bei der thermischen Umwandlung die Temperatur von 40 bis 160°C, bevorzugt von 80 bis 120°C beträgt.

Zusammenfassung

Verfahren zum Pigmentieren von Holz, dadurch gekennzeichnet, dass man Holz nacheinander:

a) mit einer Lösung, enthaltend

- von 0,01 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, einer Verbindung der Formel



worin x eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

A für den Rest eines Chromophors der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Indanthron-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin, Azo-, Phthalocyanin- oder Diketopyrrolopyrrol-reihe steht, der über ein oder mehrere Heteroatome mit x Gruppen B verbunden ist, wobei diese Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S ausgewählt sind und Teil des Restes A bilden,

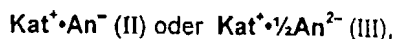
B für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—O—L}$ steht, wobei mindestens

eine Gruppe B nicht Wasserstoff ist und, wenn x eine Zahl 2 bis 8 bedeutet, die Gruppen B gleich oder unterschiedlich sein können, und

L eine beliebige, zur Solubilisierung geeignete Gruppe bedeutet;

sowie

- von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, eines Salzes der Formel



worin Kat^+ für Lithium, Natrium, Kalium oder Ammonium, An^- für Formiat, Acetat, Propionat, Hydrogencarbonat, und An^{2-} für Oxalat oder Carbonat stehen,

in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem einphasigen Gemisch davon behandelt,

b) mit einer Lösung, enthaltend von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, einer organischen $\text{C}_1\text{--C}_6$ Carbonsäure in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder einem einphasigen Gemisch davon behandelt, und

c) die Verbindung der Formel (I) thermisch in ein Pigment der Formel $A(H)_x$ (IV) umwandelt.